

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-323653

(43)Date of publication of application : 18.11.2004

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B29C 41/22
B29C 65/02
C08K 7/06
C08L101/00
H01B 13/00
H01G 9/016
// H01B 1/24
B29K105:12
B29L 7:00
B29L 9:00
B29L 31:34

(21)Application number : 2003-119473

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 24.04.2003

(72)Inventor : MIYAGAWA MICHINARI
IMAI TAKASHI

(54) METHOD FOR PRODUCING CONDUCTIVE RESIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a conductive resin film having high conductivity even with a low content of a conductive material.

SOLUTION: The method for producing the conductive resin film comprises the following process: The surface of a base film is coated with a dispersion comprising fine carbon fiber, a thermoplastic resin and a solvent followed by evaporating the solvent to dryness to obtain a base film/conductive resin composite. Two of the composites are disposed so that the respective base films come outside, both of the conductive resin are thermofused together followed by peeling off the outermost base films.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-323653

(P2004-323653A)

(43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------------|---------------|-------------|
| C08J 5/18 | C08J 5/18 CER | 4F071 |
| B29C 41/22 | C08J 5/18 CEZ | 4F205 |
| B29C 65/02 | B29C 41/22 | 4F211 |
| C08K 7/06 | B29C 65/02 | 4J002 |
| C08L 101/00 | C08K 7/06 | 5G301 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 9 頁) 最終頁に続く | | |

(21) 出願番号 特願2003-119473 (P2003-119473)
 (22) 出願日 平成15年4月24日 (2003.4.24)

(71) 出願人 000006172
 三菱樹脂株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (72) 発明者 宮川 倫成
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
 株式会社長浜工場内
 (72) 発明者 今井 隆
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
 株式会社長浜工場内
 Fターム(参考) 4F071 AA02 AA10 AA14 AA26 AB03
 AD01 AF37 AH12 BA03 BB02
 BC02 BC12
 4F205 AB18 AB25 GA06 GB01 GB22
 GC06 GE21 GF02 GF24 GN13
 GN29
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性樹脂フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、導電性材料の割合が少なくても、優れた導電性を有する導電性樹脂フィルムの製造方法を提供することにある。

【解決手段】微細な炭素繊維、熱可塑性樹脂及び溶媒からなる分散液を、基材フィルム表面にコーティングした後、溶媒を乾燥して基材フィルム／導電性樹脂複合体を得た後、当該基材フィルム／導電性樹脂複合体を2組用い、各々基材フィルムを外側に配置し、双方の導電性樹脂を熱融着した後、最外層の基材フィルムを剥離して、導電性樹脂フィルムを作製することを特徴とする導電性樹脂フィルムの製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微細な炭素繊維、熱可塑性樹脂及び溶媒からなる分散液を、基材フィルム表面にコーティングした後、溶媒を乾燥して基材フィルム／導電性樹脂複合体を得た後、当該基材フィルム／導電性樹脂複合体を2組用い、各々基材フィルムを外側に配置し、双方の導電性樹脂を熱融着した後、最外層の基材フィルムを剥離して、導電性樹脂フィルムを作製することを特徴とする導電性樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 2】

上記微細な炭素繊維の繊維径が $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、繊維長が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載の導電性樹脂フィルムの製造方法。

10

【請求項 3】

上記熱可塑性樹脂と微細な炭素繊維との割合が、熱可塑性樹脂／微細な炭素繊維 $=10/90 \sim 95/5$ （体積比）であることを特徴とする請求項1又は2記載の導電性樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 4】

上記基材フィルムの引張り弾性率（ASTM D882に準拠して測定）が $980 \sim 6,860 \text{ N/mm}^2$ であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の導電性樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 5】

上記基材フィルムの融点が 150°C 以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の導電性樹脂フィルムの製造方法。

20

【請求項 6】

上記基材フィルムの厚みが $5 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の導電性樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 7】

上記導電性樹脂フィルムの厚みが $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の導電性樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 8】

上記熱可塑性樹脂と微細な炭素繊維との割合が、熱可塑性樹脂／微細な炭素繊維 $=50/50 \sim 90/10$ （体積比）の範囲である場合の導電性樹脂フィルムの体積抵抗値が、 $0.3 \sim 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載の導電性樹脂フィルムの製造方法。

30

【請求項 9】

上記導電性樹脂フィルムが、電気二重層コンデンサー用集電体であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項記載の導電性樹脂フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性に優れた熱可塑性樹脂フィルムの製造方法に係り、更には、耐熱性と耐蝕性に優れた導電性樹脂フィルムが容易に得られる製造方法に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

近代のエレクトロニクス分野において、高分子材料に求められる主要特性は製品や用途によって様々であるが、成形性、耐熱性、耐久性、高導電性、耐蝕性、リサイクル性、電磁波遮蔽性であり、これらの要求を箇々に満足させる樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等に代表される熱硬化性樹脂や、ポリフェニレンオキサイド、液晶ポリマー、ポリイミド、ポリカーボネート等に代表されるエンジニアリングプラスチック等が用いられている。

【0003】

しかしながら、上記に挙げた各機能を総合的に具備した材料に対する要望は強いものがあ

50

るが、技術的に困難であり、価格面で不利となることが多いという問題があった。そのような技術課題のひとつに導電性があり、更に耐熱性と耐蝕性を兼ね備えた高分子材料の開発が求められている。

【0004】

特に、水系電解液を用いる電気二重層コンデンサーにおいては、より高い出力電圧を得る目的で、複数のコンデンサーを、直列や並列にて接続し使用する場合がある。しかし、これらコンデンサーの複合体全体が有する内部抵抗が大きくなってしまい、低い出力電流しか得られない場合がある。このようなことから、個々のコンデンサーが有する内部抵抗を出来るだけ小さくすることが望まれている。

なお、個々のコンデンサーが有する内部抵抗は、水系電解液、分極性電極、集電体やこれらの界面などによって生じることが知られており、従来、例えば、集電体が有する体積抵抗値を小さくすることで、コンデンサーが有する内部抵抗を小さくすること等が行われてきた。

また、水系電解液を用いる電気二重層コンデンサーは、電解液として25～50%程度の硫酸水溶液を使用するため、集電体に対しては同時に耐酸性も要求されている。

【0005】

上記集電体のような導電性樹脂のフィルム中に含まれる導電性材料に金属を用いたものは、酸性環境下では導電性が不安定であるという欠点があり、耐蝕性の良い貴金属を用いると極めて高価になるという問題がある。また、炭素系の導電材料は金属に比べて導電性が悪く、十分な導電性が得られないという欠点がある。

【0006】

そこで、特許文献1等において、導電性に優れた微細な炭素繊維が導電性材料として示されている。しかしながら、このような微細な炭素繊維を樹脂に混合した場合、樹脂への分散性に劣り、十分な導電性が得られないという問題があった。

【0007】

例えば、特許文献2に示されている通り、樹脂80%（重量比）に対して微細な炭素繊維20%（重量比）を、ドライブレンドで混合した後、押出機にて成形したものは、体積抵抗が $1\Omega\text{cm}$ と大きく十分な導電性が得られないという問題があった。

【0008】

【特許文献1】

特公平3-77288号公報

【特許文献2】

特開平7-102112号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、導電性材料の割合が少なくても、優れた導電性を有する導電性樹脂フィルムの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は上述の問題点を解消できる導電性樹脂フィルムの製造方法を見出したものであり、その要旨とするところは、

微細な炭素繊維、熱可塑性樹脂及び溶媒からなる分散液を、基材フィルム表面にコーティングした後、溶媒を乾燥して基材フィルム／導電性樹脂複合体を得た後、当該基材フィルム／導電性樹脂複合体を2組用い、各々基材フィルムを外側に配置し、双方の導電性樹脂を熱融着した後、最外層の基材フィルムを剥離して、導電性樹脂フィルムを作製することを特徴とする導電性樹脂フィルムの製造方法にある。

上記微細な炭素繊維の繊維径が $0.001\sim 0.5\mu\text{m}$ 、繊維長が $0.1\sim 100\mu\text{m}$ の範囲であること、上記熱可塑性樹脂と微細な炭素繊維との割合が、熱可塑性樹脂／微細な炭素繊維 $=10/90\sim 95/5$ （体積比）であること、を含み、上記基材フィルムの引張り弾性率（ASTM D882に準拠して測定）が $980\sim 6,860\text{N/mm}^2$ であ

10

20

30

40

50

ること、融点が150℃以上であること、厚みが5～500μmの範囲であることを含んでいる。

【0011】

さらには、上記導電性樹脂フィルムの厚みが10μm～100μmの範囲であること、上記熱可塑性樹脂と微細な炭素繊維との割合が、熱可塑性樹脂／微細な炭素繊維＝50／50～90／10（体積比）の範囲である場合の体積抵抗値が、0.3～0.01Ωcmの範囲であること、

上記導電性樹脂フィルムが、電気二重層コンデンサー用集電体であることを含んでいる。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明では、微細な炭素繊維、熱可塑性樹脂及び溶媒からなる分散液を、基材フィルム表面にコーティングする必要がある。コーティング方法としては、特に限定されないが、エアドクタコート、ブレードコート、ロッドコート、ナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランファロールコート、キスロールコート、キャストコートなどの各種コーティング法が適用できる。

【0013】

上記熱可塑性樹脂としては、溶剤に可溶、もしくはエマルジョン化が可能であれば特に制限はないが、エチレンを含む単独重合体又は共重合体等のポリオレフィン（PO）系樹脂又はポリオレフィン系エラストマー、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂（APO）、ポリスチレン（PS）、ABS、SBS等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル（PVC）樹脂、ポリ塩化ビニリデン（PVCDC）樹脂、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、共重合アクリル等のアクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド（PA）系樹脂、ポリビニルアルコール（PVA）樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）等のポリビニルアルコール系樹脂、ポリイミド（PI）樹脂、ポリエーテルイミド（PEI）樹脂、ポリサルホン（PS）樹脂、ポリエーテルサルホン（PES）樹脂、ポリアミドイミド（PAI）樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂、ポリカーボネート（PC）樹脂、ポリビニルブチラール（PVB）樹脂、ポリアリレート（PAR）樹脂、フッ化ビニリデンー四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体（THV）、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体（FEP）、フッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニル（PVF）、等のフッ素系樹脂又はエラストマー、（メタ）アクリレート系樹脂などが挙げられる。

【0014】

上記熱可塑性樹脂の中では、耐熱性、耐酸性に優れる、ポリオレフィン（PO）系樹脂又はエラストマーやフッ素系樹脂又はエラストマーが望ましい。

【0015】

上記熱可塑性樹脂に混合する微細な炭素繊維は、繊維径が0.001～0.5μm、好ましくは0.005～0.3μmであり、繊維長が0.1～100μm、好ましくは0.5～30μmが導電性向上において好ましい。また、導電剤として他の炭素系導電剤と混合して用いることもできる。他の炭素系導電剤としては、人造黒鉛、天然黒鉛、カーボンブラック、膨張黒鉛、カーボンファイバー、カーボン短繊維等及を用いることができる。

【0016】

また、熱可塑性樹脂と微細な炭素繊維の割合は、熱可塑性樹脂／導電剤＝10／90～95／5（体積比）、好ましくは熱可塑性樹脂／導電剤＝50／50～90／10（体積比）が良い。上記熱可塑性樹脂と導電剤の割合が、10／90未満では熱可塑性樹脂の割合が少ないので、成形体が脆くなり、本発明の製造方法での成形が困難となり、95／5を越える場合では導電剤の割合が少ないので導電性に劣り易い傾向がある。

【0017】

本発明で使用する基材フィルムとしては、最終的に得られる導電性樹脂フィルムから容易

10

20

30

40

50

に剥離できるフィルムが好適に使用でき、公知の各種フィルムを用いることができる。例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、セロハン、ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリプロピレン等のフィルムが挙げられる。なかでも、ポリエステルフィルムが、耐熱性、機械的特性などの点から好ましい。

【0018】

上記の基材フィルムは、ASTM D882に従い測定した引張り弾性率が980～6,860N/mm²、好ましくは2,940～5,880N/mm²であり、引張り弾性率が980N/mm²未満では、フィルムが柔らかくて取り扱い性が悪く、さらに皺が入りやすいという傾向がある。また、引張り弾性率が6,860N/mm²を越えると、支持フィルムとしては硬すぎて、取り扱いにくく作業性が悪くなり易い。 10

【0019】

また、上記の基材フィルムの融点は150℃以上が好ましく、融点が150℃未満では、微細な炭素繊維及び熱可塑性樹脂と溶媒からなる分散液を、コーティングした後の乾燥温度が高くできないため、乾燥時間が長くなり、生産性に劣り易い。

【0020】

基材フィルムの厚みは、5～500μm、好ましくは10～300μmの範囲であり、5μm未満では基材フィルムとして十分な強度が得られず皺が入りやすくなり、500μmを越えると腰が強くなりすぎて、取り扱いにくく作業性が悪くなり易い。

本発明の方法では、上記分散液を、基材フィルム表面にコーティングした後、溶媒を乾燥して基材フィルム／導電性樹脂複合体を得る。ついで、基材フィルム／導電性樹脂複合体を2組用い、各々基材フィルムを外側に配置し、双方の導電性樹脂を熱プレス法等により熱融着した後、最外層の基材フィルムを剥離して、導電性樹脂フィルムを作製する。 20

【0021】

得られる導電性樹脂フィルムの厚みは10μm～100μm、好ましくは20μm～50μmの範囲であると良い。厚みが10μm未満では導電性樹脂フィルムに、皺が入りやすく、また強度が無いために破れやすいという問題が発生しやすい。また、厚みが100μmを越えると導電性樹脂フィルムを作製しようとする、コーティングした後の溶媒の乾燥時間が長くなり生産性に劣るという問題や、成形物中の残留応力により歪みやクラックが生じ易い傾向がある。 30

【0022】

また、本発明の製造方法によると、微細な炭素繊維が樹脂中に均一に分散し、更には微細な炭素繊維が樹脂表面に露出するため、微細な炭素繊維の割合が少なくても、良好な導電性が得られる。よって、熱可塑性樹脂と微細な炭素繊維との割合が、熱可塑性樹脂／微細な炭素繊維＝50／50～90／10（体積比）の範囲において、体積抵抗値が0.3～0.01Ωcmの範囲の導電性樹脂フィルムを得ることができる。

【0023】

以下、実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例】

（実施例）

「基材フィルム／導電性樹脂複合体の作製」

フッ素樹脂（「住友スリーエム（株）」製 THV220G 比重2）と微細な炭素繊維（「昭和電工（株）」製 気相法炭素繊維<VGCF> 比重2）を体積比で50／50、60／40、70／30、80／20、90／10の割合で、固形分濃度20重量%になるように、それぞれMIBK（メチルイソブチルケトン）に分散し、5種類の分散液を作製した。

使用した微細な炭素繊維は、繊維径150nm、繊維長10～20μm、嵩比重0.035g/ml、真比重2.0g/mlのものを使用した。

これら5種類の分散液を基材フィルム（ポリエチレンテレフタレート、三菱化学ポリエステル（株）製：厚み50μm）上にバーコータ（「松尾産業製」#70番）で塗布し、8 50

0℃で乾燥し、5種類の基材フィルム／導電性樹脂複合体を得た。
乾燥後の、導電性樹脂層の厚みは、5種類とも25μmであった。

【0024】

「導電性樹脂フィルムの作製」

上記4種類の基材フィルム／導電性樹脂複合体を、それぞれ2組用意し、各々基材フィルムを外側に配置し、温度200℃、10分、圧力 3.5×10^6 Pa (36 kgf/cm²)にて熱プレス加工によって、双方の導電性樹脂を熱融着した後、双方の基材フィルムを剥離し、5種類の導電性樹脂フィルムを得た。

得られた導電性樹脂フィルムの厚みはいずれも50μmであった。

【0025】

(比較例)

比較例として、フッ素樹脂(「住友スリーエム(株)」製 THV220G 比重2)と微細な炭素繊維(「昭和電工(株)」製 気相法炭素繊維<VGCF> 比重2)を体積比で、70/30、80/20、90/10の配合で、それぞれ二軸押出機(混合温度250℃)にて混合し、口金から押出し、3種類の導電性シートを作成した。

得られた導電性シートの厚みは100μmであった。

【0026】

実施例及び比較例で得られた導電性シートの体積抵抗値を測定した。測定方法はJISK 7194に準じて、以下のように行った。

1. 測定装置

L o r e s t a H P (三菱化学(株)製)

2. 測定方式

四端子四探針法(A S Pタイププローブ)

3. 測定印可電流

100mA

【0027】

上記方式にて測定した体積抵抗値を表1に示した。

【表1】

表 1

| 原料 | 樹脂 (vol%) | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|-----|---------------------------------------|-----------|-------|------|-------|------|
| | 微細な炭素繊維 (vol%) | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| 実施例 | 体積抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 0.01 | 0.014 | 0.02 | 0.091 | 0.27 |
| 比較例 | 体積抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 押出し 不可 | 0.12 | 0.24 | 1.2 | 2以上 |

10

20

30

40

【0028】

表 1 に示す通り、本発明の方法で作製した微細な炭素繊維を含む導電性樹脂シートは、押出法で作製した同配合の導電性樹脂シートに比べ、格段に体積抵抗値が小さく、導電性に優れることが分かった。

【0029】

50

【発明の効果】

上述したように、本発明の導電性樹脂フィルムの製造方法で作製した導電性樹脂フィルムは、微細な炭素繊維の含有量が比較的少量でも、優れた導電性が発現する製造方法である。特に、体積抵抗値が小さく、耐食性に優れ、比較的低コストで生産可能なことから、電気二重層コンデンサー用集電体などへの利用性が大きい。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|----------------|-------------|
| H 0 1 B 13/00 | C 0 8 L 101/00 | |
| H 0 1 G 9/016 | H 0 1 B 13/00 | Z |
| // H 0 1 B 1/24 | H 0 1 G 9/00 | 3 0 1 F |
| B 2 9 K 105:12 | H 0 1 B 1/24 | Z |
| B 2 9 L 7:00 | B 2 9 K 105:12 | |
| B 2 9 L 9:00 | B 2 9 L 7:00 | |
| B 2 9 L 31:34 | B 2 9 L 9:00 | |
| | B 2 9 L 31:34 | |

F ターム (参考) 4F211 AB13 AB18 AB25 AD19 AE03 AG01 AG03 AH33 TA01 TC02
 TC21 TD11 TN07 TQ04
 4J002 BB001 BC021 BD031 BD101 BD131 BD141 BD151 BE011 BE031 BE051
 BG041 BG061 BN151 BP011 CF061 CF161 CG001 CH091 CL011 CM041
 CN031 DA016 FA046 FD116 GQ02
 5G301 DA20 DA42 DD08 DE01